

## A Doktori értekezés tézisei

Hasadási és korróziós termékek adszorpciója atomerőművek primerköri szerkezeti anyagain

Répánszki Réka

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Kémia Doktori Iskola

Elméleti és fizikai kémia, anyagszerkezetkutatás program

Iskolavezető: Prof. Inzelt György, a kémiai tudományok doktora

Programvezető: Prof. Surján Péter, a kémiai tudományok doktora

Témavezetők: Dr. Kerner Zsolt, Dr. Nagy Gábor

MTA KFKI Atomenergia Kutatóintézet

2011.

## Bevezetés

Az atomerőművek primer körének szerkezeti anyagain felhalmozódó szennyeződések sugárvédelmi, üzemeltetési és hulladékkezelési szempontból is problémát jelentenek. Ezek gondot okozhatnak üzemi körülmények között és a kazetták tárolása és kezelése során, valamint a végső leszereléskor. A szerkezeti anyagok felületi oxidációjának következtében a korróziós termékek a hűtővízzel a reaktor aktív zónájába kerülnek, neutronok hatására felaktiválódnak és radioaktív kobalt, mangán, magnetit és ezüst formájában a szerkezeti anyagokon kirakódhatnak. Üzemzavar esetén, kazetták, fűtőelemek szivárgásakor további szennyeződések fordulhatnak elő, főként hasadási termékek, urán és transzuránok oldott ionok, gáz vagy kolloid formában. Minden erőműben bizonyos üzemidő elteltével, a korróziós-eróziós folyamatok miatt egyes berendezéseket tisztítani, javítani esetlegesen cserélni kell, ekkor a karbantartó személyzet sugárterhelése szempontjából fontos, hogy mennyi és milyen aktív anyag van a berendezések felületén.

A Paksi Atomerőműben 2003 áprilisában, a leállított 2. blokk reaktorának tervszerű éves karbantartásának idején a lerakódásokkal szennyezett kazettákat kémiai tisztításnak (oxálsavas mosásnak) vetették alá, amit az 1. aknában helyeztek el. Az elégtelen hűtés miatt a kazetták túlhevültek (kb. 800-900°C-ig), majd a tartály kinyitásakor a beömlő hideg víz hirtelen lehűtötte azokat. A termikus sokk következtében az elridegedett kazetták és a pálcák széttöredeztek, és fűtőelem törmelék, urán pasztillák kerültek a hűtővízbe. Az üzemzavar során a 2. blokkban a teljes primer kör, az 1. akna és a pihentető medence is elszennyeződött a hasadási termékeket és uranil-ionokat tartalmazó víztől. Az események után fordult az érdeklődés a hasadási termékek lerakódása felé. Normál üzemmenet során, átrakási, rakodási és

raktározási folyamatok során is fontos a felületi aktivitás becslése, a személyi sugárvédelem szempontjából és a kiszállíthatósági határértékek szempontjából is.

## **Célkitűzések**

A következő célokat tűztem ki munkám során:

- A kazetták felületi szennyezettségének becslésére létre kívántam hozni egy olyan modellt, ami leírja a hasadási termékek és korróziós termékek ionos formáinak adszorpciós-deszorpciós viselkedését a pihentető medence és a primerkör vízében alacsony hőmérsékleten.
- Ez a feladat magában foglalja az adszorpciós izoterma kimérését, mind a hasadási termékek, mind a korróziós termékek legfontosabb izotópjaira nézve.
- Ezzel összefüggésben el kívántam végezni egyes hasadási termékek adszorpciós és deszorpciós sebességének meghatározását.

Alkalmazott módszerek:

A hasadási termékek szobahőmérsékleten végbemenő felületi megkötődésének kísérleti vizsgálatára olyan módszereket használtam, melyek alkalmasak kis anyagmennyiségek mérésére és az adszorpciós folyamatok időbeni változásának követésére. A rendelkezésre álló eljárások közül a kvarckristály mikromérleget, a totálreflexiós röntgen fluoreszcenciát (TRFA), valamint radioaktív nyomjelzéstechnikát választottam, mivel így egymást kiegészítő (és igazoló) eredményeket nyerhettem.

## Tézisek

1. A kvarckristály mikromérleges mérések alapján a korróziós és a hasadási termék-ionok ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  és  $\text{Fe}^{2+}$  és  $\text{UO}_2^{2+}$  ion) mind cirkónium, mind acél felületen maximálisan megkötődő mennyisége – az ionsugarak és geometriai adatok alapján számított – monorétegnyi borítottság nagyságrendjébe esik. A megkötődő maximális mennyiség nem függ számottevően a hőmérséklettől a vizsgált 20-60 °C-os hőmérséklet tartományban. A mérési adatokra minden esetben jól illeszthető volt a Langmuir-Freundlich izoterma.

A maximális borítottság eléréséhez szükséges oldat-koncentrációk nagy eltérést mutatnak ionok és felületek szerint is, a 3,56 – 37,35 mmol/dm<sup>3</sup> tartományba esnek. A korróziós termékek izotermái töményebb oldatokban érik el a maximumot, mint a hasadási termékek izotermái. Acélfelületen kb. kétszeres oldatkoncentráció szükséges a maximális borítottság eléréséhez, mint cirkónium felületen.

2. Radiokémiai nyomjelzéstechnikával a vizsgált ionok mind acél mind cirkónium felületeken azonosíthatóak voltak. Így igazoltam, hogy a QCM-mel mért tömegváltozásokat (legalább részben) a kérdéses ionok ( $^{134}\text{Cs}^+$ ,  $^{141}\text{Ce}^{3+}$ ,  $^{60}\text{Co}^{2+}$ ,  $^{51}\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  és  $^{59}\text{Fe}^{2+}$ ) okozzák. Azonban a módszer ex-situ jellege miatt számos bizonytalansági tényező zavarja a mérést (pl. oxidáció, oldatmaradványok, adszorbeált réteg leoldódása a mosás során stb.).

A korróziós termékek kétértékű ionjai általában nagyobb oldatkoncentrációknál telítik a felületet, mint a hasadási termékek egyértékű ionjai. A mikromérleggel mért tömegek nagyobbak adódtak, mint az

aktivitásméréssel detektáltak, ezt okozhatja az, hogy az ion-adszorpció közben (az ion hidrát burkában lévő) víz, illetve ko-adszorbeálódó anionok is kötődnek a felülethez.

3. Bebizonyítottam a totálreflexiós röntgen fluoreszcencia analízis (TRFA) adszorbeált rétegekre való alkalmazhatóságát. TRFA méréseket végeztem, egyrészt  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , valamint  $\text{Ni}^{2+}$  ionokat adszorbeáltatva cirkóniummal bevont mintákon, valamint egy  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{I}^-$  és  $\text{UO}_2^{2+}$  ionokat együttesen tartalmazó oldatban áztatott cirkónium mintán. A kapott felületi koncentráció értékek a Fe és a Co esetén jóval alatta maradnak a rezgőkvarcos mikromérleggel végzett mérések eredményeinek.

4. Az egyensúlyi adszorpciós mérések mellett egy új módszert dolgoztam ki a nyomjelzéstechnika, elektrokémia és a mikromérleges mérés technika egyidejű alkalmazásáról, melyet egy modellrendszeren teszteltem. Az új módszer alapja, hogy az oldat egy vagy több komponense radioaktív, tipikusan  $\beta$ -sugárzó. A mérés technika előnye, hogy in-situ mérések végezhetők rajta, tömegváltozás mérés és  $\beta$ -sugárzás detektálása mellett a kvarckristályra párolt fémréteget munkaelektrodként is használhatjuk, így potenciálfüggetlen mérésekre is kiválóan alkalmas. Hátránya, hogy tisztán béta-sugárzó radionuklidoknál 0,5 MeV-nél kisebb energiájú sugárzások szinte teljesen elnyelődnek a kvarcon, így csak néhány  $\beta$ -sugárzó ( $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  és  $^{32}\text{P}$ ) nuklid mérésére használható.

A módszerrel lehetőség van az adszorpció tanulmányozására  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> koncentrációtartományban, <1% felület borítottság mellett. Ezekre a koncentrációkra más mérésekből csak extrapolációval lehet következtetni.

5. Meghatároztam hasadási termékek ionjainak ( $I^-$ ,  $Cs^+$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$  ionok) és  $UO_2^{2+}$  ionok rozsdamentes acél és cirkónium felületekre történő adszorpciójának és deszorpciójának kinetikáját egy egyszerű modell alapján. Az adszorpció sebességi együtthatók  $11-34 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  tartományba esnek, az empirikus időállandók adszorpcióra 2,9-7,3 s, míg deszorpcióra 1,5-3,5 s.

A  $I^-$ , a  $Cs^+$ , a  $Ce^{3+}$  és az  $UO_2^{2+}$  ionok reverzibilisen kötődnek a vizsgált cirkónium és acél felületekre. Mind az adszorpció, mind a deszorpció folyamat nagyon gyors, időállandójuk  $10-20 \text{ mmol dm}^{-3}$  oldatkonzentrációk esetében néhány másodperc. A  $Ce^{4+}$ -ionok szintén gyorsan adszorbeálódnak cirkónium felületeken, azonban a deszorpciójuk nagyon lassú.

Az eredmények alapján létrehoztam egy olyan modellt, ami leírja a hasadási termékek és korróziós termékek ionos formáinak adszorpció-deszorpció tulajdonságait pihentető medencei körülmények között. Ennek segítségével normál üzemmenet, átrakási, rakodási, raktározási folyamatok során a koncentráció ismeretében megbecsülhető a felületi aktivitás, mely fontos a személyi sugárvédelem szempontjából.

#### **A dolgozat témakörében megjelent saját publikációk és előadások**

1. R. Répánszki, Zs. Kerner, G. Nagy: Adsorption of fission products on stainless steel and zirconium, *Adsorption* (2007) **13**, Number 3, 201-207
2. R. Répánszki, Zs. Kerner: Kinetics of fission products accumulation on structural materials, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (2011) **288**: 729-733
3. R. Répánszki, Zs. Kerner, G. Nagy: Adsorption of fission products on stainless steel and zirconium; IAEA Technical Meeting on Water chemistry of NPP's (2007), Moscow, Russia, Proceeding Book, p17
4. Répánszki Réka, Kerner Zsolt, Nagy Gábor: Hasadvány termékek és urán adszorpciója atomreaktorok szerkezeti anyagain; Őszi Radiokémiai Napok 2006, Siófok, Abstract Book, p28 (ISBN 978-963-9970-01-4)

5. R. Répánszki, Zs. Kerner, G. Nagy: Investigation of the adsorption of fission products on iron, stainless steel and Zr1%Nb by EQCM; 57th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry 2006, Edinburgh, UK, Book of Abstracts, S8-P68
6. R. Répánszki, Zs. Kerner, G. Nagy: Adsorption of fission products on stainless steel and Zr, 59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry 2008, Seville, Spain, Book of Abstracts, S03-P-047

### **Egyéb publikációk**

- R. Székely, J. Dobránszky, Á. Horváth, R. Répánszki: Electrochemical study of welded aisi 304 and 904l stainless steels in seawater in view of corrosion, *Gépészet* 2010, (ISBN 978-963-313-007-0)
- R. Székely, R. Répánszki, A. Somogyi, Á. Horváth, J. Dobránszky: Electrochemical study of welded AISI 304 and 904l stainless steels in seawater in view of corrosion, *International Journal of Industrial Chemistry* (2010) Volume 1, No. 1, 52-60
- M. Gnahn, C. Müller, R. Répánszki, T. Pajkossy, D.M. Kolb: The interface between Au(100) and 1-butyl-3-methyl-imidazolium-hexafluorophosphate, *Physical Chemistry Chemical Physics* (2011) DOI: 10.1039/C1CP20562E